

## DE19619680

Publication Title:

Starch based superabsorbent

Abstract:

Abstract of DE19619680

Starch based superabsorbent polymers are prepared by graft polymerisation using a native starch with an amylopectin content of 15-100 wt.% in powder, granular or other particulate form as backbone, and grafting with 30-300 parts weight (per 100 parts weight starch) of a functional monomer or functional monomer mixture comprising 50-100 wt.% of at least one carboxyl group and/or acid anhydride group containing monomer with a degree of neutralisation of 0-100 % (carboxyl monomer) and 0-50 wt.% of at least one carboxyl group- and acid anhydride group-free monomer, added during a heating and stirring procedure to a final polymerisation temperature of 65-100 deg C after exceeding the characteristic swelling temperature of the respective starch being used of 50-80 deg C, carrying out the graft polymerisation in the presence of an organophilic radical-forming peroxide or diazo initiator and controlling the monomer addition such that the polymerisation mixture retains a dry free-flowing consistency, and subsequently fully neutralising the product. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 196 19 680 A 1**

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 08 F 251/00**  
A 61 L 15/60  
// C 08 B 31/00, 33/00,  
35/00 (C 08 F 251/00,  
220:06, 220:18, 220:14,  
218:04, 220:56, 218:08)

21 Aktenzeichen: 196 19 680.9  
22 Anmeldetag: 15. 5. 96  
43 Offenlegungstag: 20. 11. 97

DE 196 19 680 A 1

71 Anmelder:

Buna Sow Leuna Olefinverbund GmbH, 06258  
Schkopau, DE

72 Erfinder:

Wulff, Dirk, Dr., 06126 Halle, DE; Stude, Joachim,  
04279 Leipzig, DE; Hofmann, Tatjana, 06124 Halle,  
DE; Gerecke, Jochen, Dr., 06122 Halle, DE;  
Kakuschke, Rolf, Dr., 06126 Halle, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	42 07 465 A1
DE	40 34 882 A1
DE	38 01 633 A1
US	52 19 971
EP	06 68 078 A2
EP	06 14 914 A2
WO	92 10 433 A1
WO	84 04 098 A1

54 Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärkebasis

57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren durch Festphasenpfropfpolymerisation von 30 bis 300 Masseteilen Säuremonomer(en), gegebenenfalls in Abmischung mit im Unterschuß eingesetzten carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenfreien Comonomeren, auf 100 Masseteile native Stärke in Gegenwart organophiler radikalischer Initiatoren im Temperaturbereich zwischen 65 und 100°C, wonach das Monomer bzw. Monomergemisch erst nach Überschreiten des für die jeweilige Stärke charakteristischen Quelltemperaturbereiches (Verkleisterungstemperatur) zwischen 50 und 80°C hinzugefügt wird und unter Aufrechterhaltung einer trocken-fließfähigen Konsistenz der Polymerisationsmischung gepfropft und anschließend - vor der Verwendung als Wassersuperabsorber - neutralisiert wird.

Gegenüber Vergleichspfpfprodukten zeichnen sich die erfindungsgemäßen pfropfcarboxylierten Stärken durch hohe Quellgrade im unbelasteten und belasteten Zustand aus.

DE 196 19 680 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung superabsorbierender Polymerer durch Pffropfpolymerisation  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigter, funktionelle Gruppen enthaltender Verbindungen auf Stärke.

Als superabsorbierende Polymere (SAP) mit einem Wasseraufnahmevermögen bis zu mehr als das Hundertfache ihres Eigengewichtes werden vor allem Polyacrylsäure (PAS) bzw. ihre Salze oder auch Polyacrylamide (PAA) sowie aus Acrylsäure, zumeist in (teil-)neutralisierter Form, und Acrylamid erhaltene Copolymere verwendet. Generell werden die hydrophilen Monomeren, insbesondere (Meth-)Acrylsäure bzw. ihre Salze und/oder Acrylamid, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Comonomerer oder auch bifunktioneller vernetzender  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigter (Vinyl-)Monomeren, in wäßriger Phase, vor allem in inverser Suspension oder inverser Emulsion, mittels energiereicher oder auch freier radikalischer Initiatoren polymerisiert (EP 0072214, EP 0285404, EP 0295438, EP 0339461, EP 0532002, EP 0644211; WO 89/12449, WO 89/12450, WO 95/11932; US 5373066, US 5397845, US 5408006, US 5412037).

Der Nachteil der auf diese Weise erhaltenen SAP besteht insbesondere im insgesamt hohen technisch-technologischen Aufwand ihrer Erzeugung und in ihrer Resistenz gegenüber biologischem Abbau.

Als Alternative dazu haben sich die unter Einhaltung spezieller Polymerisationsbedingungen durch Aufpfropfen hydrophiler Monomerer bzw. deren Salze auf natürlich abbaubare Polymersubstrate, insbesondere auf die durch Biosynthese entstehenden, überwiegend aus Polysacchariden aufgebauten Naturstoffe, wie Stärke oder auch Cellulose und ihre Derivate, erhaltenen funktionalisierten Polymerprodukte erwiesen.

Die Erzeugung von SAP unter Verwendung nativer Stärke erfolgt überwiegend in wäßrigem und/oder alkoholischem Medium oder in wäßrigen Quellphasen mit wasserlöslichen Radikalbildnern, insbesondere mittels Ionen wie Ce(III)-Kationen, Peroxidsulfaten oder Redoxsystemen (Fanta, G.F., et. al., J. Appl. Polym. Sci. 15 (1971), 2651; ebenda 49 (1993), 1679; Khalil, M.J., u. a., Angew. Makrom. Chem. 213 (1993), 43).

Bevorzugt werden Acrylamid und (Meth-)Acrylsäure, insbesondere in Form ihrer Alkalisalze, oder auch kationische aminogruppensubstituierte Monomere in Gegenwart von Stärke polymerisiert (US 4 155888, US 4076663; Wurzburg, O.B., Ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL (1986) Chapter 10: "Grafted Starches", S. 162—168, von Fanta, G.F., u. Doane, W.M.).

Säuregepfropfte Stärke kann auch erhalten werden über die Pffropfung von Methylacrylat, welches in einem zweiten Schritt mit Kaliumhydroxid verseift wird (US 3 377 302).

Die Pffropfung der in wäßriger Phase bzw. Wasser-Alkohol- oder Wasser-Essigsäure-Gemischen gelösten und/oder suspendierten hydrophilen Monomeren kann auch mit einer durch  $^{60}\text{Co}$ - oder Elektronenbestrahlung vorbehandelten Stärke erfolgen (US 3 518 176; Reyes, Z., u. a., J. Polym. Sci. C 23 (1968), 401).

Weiterhin ist bekannt, die strahlungsinduzierte Pffropfung mit einer, in einem größeren Monomerlösungsvolumen angequollenen Stärke bzw. in halbtrockenen Gemischen aus Stärkegranulat, Acrylsäure und Acrylamid (Burr, R.C., Fanta, G.F., u. a., J. Appl. Polym. Sci. 20 (1976), 3201) sowie für Monomermischungen aus Acrylamid und Salzen spezieller kationischer Monomerer auf bestrahlte, nahezu trockene Stärke (US 3 976 552) durchzuführen.

Aufgrund des hohen technisch-technologischen Aufwandes, einschließlich des zu berücksichtigenden hohen Sicherheitsstandards, ist die technische Nutzung der strahlungsinduzierten Stärkepfropfung unwirtschaftlich.

Die bevorzugte Verwendung der mittels Pffropfpolymerisation hydrophiler Monomerer erhaltenen funktionalisierten, gegebenenfalls nachvernetzten Stärken, die als ein Blend aus dem Naturstoff und dem "aufgepfropften" synthetischen Polymerisat zu betrachten sind, beruht auf ihrer Eigenschaft, innerhalb von kurzen Zeiten ein Vielfaches gegenüber ihrer Eigenmasse an Wasser absorbieren zu können (US 4 076 663, US 4 421 129, EP 0 658 419).

Um funktionalisierte Stärke mit dem für SAP charakteristischen hohen Wasseraufnahmevermögen zu erhalten, ist es notwendig, größere Anteile an hydrophilem(n) Monomer(en) zu pfropfen. Für die im allgemeinen unter Verwendung wasserlöslicher radikalischer Initiatoren in wäßriger und/oder alkoholischer Phase durchgeführte Stärkepfropfung ist die Pffropfeffektivität, die sich vor allem in geringen Pffropfausbeuten und niedrigen Pffropfgraden äußert und damit wiederum zu einer Einschränkung der an für sich erwarteten Wasserabsorptionsfähigkeit führt, unbefriedigend. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß der hohe Aufwand für die aus der wäßrigen Phase zurückzugewinnenden, nicht umgesetzten Monomeren zusätzliche Kosten verursacht.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, durch Pffropfpolymerisation hydrophiler Monomerer mit hoher Pffropfausbeute auf natürlich abbaubare Polymere aus der Reihe der vollständig oder überwiegend aus Polysacchariden bestehenden Naturstoffe SAP mit einem gegenüber den bekannten Pffropfverfahren verbesserten Wasseraufnahmevermögen bei gleichzeitiger Sicherung eines insgesamt geringeren technisch-technologischen Aufwandes herzustellen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß native Stärke mit einem Amylopektin Gehalt von 15 bis 100 Masse-% in pulveriger und/oder körniger bis granularer oder auch anderer teilchenflächiger Form als Pffropfpolymerückgrat vorgelegt und im Verlaufe der unter Rühren erfolgenden Aufheizphase bis auf eine Polymerisationsendtemperatur zwischen 65 und 100°C nach Überschreiten des für die jeweilige Stärke charakteristischen Quelltemperaturbereiches zwischen 50 und 80°C das Monomer oder Monomergemisch mit einem auf 100 Masseteile Stärke bezogenen Anteil zwischen 30 und 300 Masseteilen in einer Zusammensetzung aus 50 bis 100 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenhaltigen Monomers mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 100% (Carboxylmonomer) und 0 bis 50 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenfreien Monomers hinzugefügt und in Gegenwart einer organophilen radikalbildenden peroxidischen und/oder Diazoverbindung unter Aufrechterhaltung einer trocken-fließfähigen Konsistenz der Polymerisationsmischung gepfropft und anschließend vollständig neutralisiert wird.

Als erfindungsgemäß geeignete Pffropfpolymerückgrate haben sich Stärken in ihren verschiedensten pflanzlichen Vorkommen sowie Aufbereitungs- und Verarbeitungsformen erwiesen. Stärke besteht im allgemeinen aus zwei Anteilen, der aus linearen Kettenmolekülen aufgebauten Amylose mit relativen Molmassen bis zu einer Million und den in Form eines physikalischen Netzwerkes vorliegenden Amylopektin-Molekülen mit einer Molmasse zwischen einer Million und etwa 400 Millionen.

Für den erfindungsgemäßen Einsatz können Stärken mit unterschiedlicher Zusammensetzung, insbesondere hinsichtlich dem Amylopektin/Amylose-Verhältnis sowie der Zahl an eingeführten Substituenten pro Glucose-rest (Substitutionsgrad), verwendet werden.

So ist die aus Mais, Weizen, Reis, Maniok, Kartoffeln, Bananen und dgl. gewonnene Stärke, gegebenenfalls in alkylierter und/oder veresterter Form entsprechend Substitutionsgraden zwischen 0,05 und maximal 0,3, einsetzbar.

Besonders für die generell am häufigsten genutzte Maisstärke kann das Amylopektin/Amylose-Verhältnis recht unterschiedlich sein, so beträgt der Amylopektin-gehalt für Normal-Mais 73—80 Masse-%, für Wachs-Mais  $\geq$  99 Masse-% und Hochamylose-Mais 15—50 Masse-%.

Im Unterschied dazu differiert dieses Verhältnis der beiden Anteile in den anderen pflanzlichen Rohstoffen gegenüber Normal-Mais.

Des weiteren kann bei der Stärkegewinnung nach erfolgter Aufarbeitung der pflanzlichen Rohstoffe dieses Verhältnis einmal in Richtung einer Amyloseanteilverminderung und zum anderen mittels spezieller Maßnahmen auch zu einer Anreicherung des Amyloseanteils geführt werden.

Alle diese nativen Stärken sind im erfindungsgemäßen Sinne verwendbar.

Außer durch das Amylose-Amylopektin-Verhältnis, den mittleren Korndurchmesser und eventuell den Kristallinitätsgrad werden die nativen Stärken durch ihre Gelierungs- oder Quelltemperatur, der Temperatur, bei der die Stärkekörner bei Erwärmung in Wasser quellen und die Dispersion in ein Gel übergeht, d. h., der Temperatur, bei der die Stärkegranule ihre Doppelbrechung verlieren (Kofler-Gelierungstemperatur; Schoch, T.J., u. Maywald, E.C., Anal. Chem. 28 (1956), 382), unterschieden.

Die Quelltemperaturen ( $T_Q$ ) liegen für alle Stärketypen mit einem üblichen Amylosegehalt zwischen etwa 15 und etwa 35 Masse-% im Bereich von 50 bis 80°C, wobei für  $T_Q$  entweder ein enger, 1 bis 3 Grad nicht überschreitender oder ein größerer, etwa 5 bis 12 Grad betragender Temperaturbereich charakteristisch sein kann.

Als wesentliche Orientierung beim Einsatz der verschiedenen Stärken als Rückgratpolymer für das erfindungsgemäße Verfahren dient die obere Quelltemperaturgrenze des jeweiligen Stärkesubstrates, bei der durch Aufquellen des Amylopektins sich Stärkekleister bildet, während die Amylose kolloidal in Lösung geht (mittels Alkohol aus dem Filtrat ausfällbar). Diese Temperatur wird auch als Verkleisterungstemperatur bezeichnet.

Bevorzugt als Pffropfpolymerückgrat werden Maisstärken mit einem Amylopektin-gehalt zwischen 50 und 100 Masse-% und einem Quelltemperaturbereich zwischen 60 und 80°C, insbesondere zwischen 63 und 78°C, sowie einem Kristallinitätsgrad zwischen 0,20 und 0,40.

Unter Normalbedingungen weist die Stärke einen höheren Feuchtigkeitsgehalt auf, zumeist zwischen etwa 8 und 11 Masse-%, für Maisstärke bis zu einem Sättigungswert (NPT) von etwa 13 Masse-%. Vor ihrem Einsatz als Festphasen-Pffropfpolymerückgrat kann die Stärke auf einen Wassergehalt  $\leq$  1 Masse-% getrocknet oder auch ungetrocknet, besonders bei Verwendung von (teil-)neutralisierten Carboxylmonomeren, eingesetzt werden.

Als erfindungsgemäße Carboxylmonomere werden  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure und deren entsprechenden höhermolekularen Homologen, einschließlich ihre durch teilweise oder vollständige Neutralisation erhaltenen Erd(alkali)- und besonders Alkalicarboxylate, sowie  $\alpha$ ,  $\beta$ -ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren bzw. ihre Anhydride, wie Fumarsäure, Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid und deren höhermolekularen Homologen, einschließlich der entsprechenden durch teilweise oder vollständige Neutralisation erhaltenen Carboxylate, verwendet.

Die Carboxylmonomeren werden auch in Form ihrer Mischungen untereinander oder unter Verwendung von carboxyl- bzw. säureanhydridgruppenfreien Monomeren (Zusatzcomonomere), insbesondere ausgewählt unter den Vinylestern der  $C_2$ - bis  $C_6$ -Carbonsäuren, vorzugsweise Vinylacetat, den  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkyl(meth)acrylaten, vorzugsweise Ethyl- und n-Butylacrylat sowie Methylmethacrylat, und Acrylamid, eingesetzt.

Weiterhin können bekannte Vernetzungsagenzien, insbesondere vernetzende Monomere, wie z. B. Divinylbenzol, Diallylphthalat usw., gegebenenfalls auch pffropfvernetzende Monomere (graft-linking monomers), d. h. solche mit mindestens zwei Doppelbindungen, von denen wenigstens eine mit gleicher Geschwindigkeit wie die übrigen Monomeren polymerisiert, wie z. B. Allyl(meth)acrylat, Diallylmalat und andere Allylester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, dem Pffropfpolymerisationsansatz von vornherein oder erst im Verlaufe der Pffropfung bzw. nach erfolgter Pffropfung hinzugegeben werden.

Als besonders bevorzugtes Carboxylmonomer wird Acrylsäure, die in (teil-)neutralisierter Form entweder direkt gepffropft oder erst nach erfolgter Pffropfpolymerisation durch Neutralisation mit Alkalilauge in das entsprechende aufpolymerisierte Acrylat umgesetzt werden kann, mit einem auf 100 Masseteile vorgelegte Stärke bezogenen Anteil von 40 bis 250 Masseteilen eingesetzt.

Als erfindungsgemäß besonders wirksames Zusatzcomonomer hat sich Vinylacetat innerhalb einer auf die Gesamtmonomermasse bezogenen Konzentration zwischen 0,5 und 30% erwiesen.

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen (Co-)Pffropfpolymerisation auf native Stärke ist die Auswahl der verwendbaren radikalischen Initiatoren von Bedeutung. Bevorzugt sind unter den organophilen peroxidischen und auch diazgruppenhaltigen Verbindungen solche, die ihre höchste Radikaleffizienz bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C besitzen, wie besonders Diacylperoxide und auch andere peroxidische Initiatoren mit Zehnstundenhalbwertszeiten im Bereich von 40 bis 90°C.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie darauf einzuschränken.

## Ausführungsbeispiel

Die Pffropfpolymerisationsreaktionen werden in einem mit einer Temperaturmeßeinrichtung sowie einem Rührer ausgerüsteten, zylindrischen Reaktor, der zwecks Chargierung der Monomeren, Initiatoren und gegebenenfalls wäßriger Natronlauge mit speziellen Büretten ausgestattet ist, durchgeführt.

Die Temperierung für die drucklosen und bis maximal 95°C ablaufenden Reaktionen erfolgt mittels Wasser über einen Umwälzthermostaten.

Im einzelnen laufen folgende technologischen Schritte ab:

- Vorlage der Stärke, gegebenenfalls zusammen mit mindestens einem Teil des einzusetzenden Initiators, im Reaktor,
- Einstellung der vorgegebenen Rührerdrehzahl,
- Temperierung, Inbetriebnahme der Sicherheitseinrichtungen, Stickstoffspülung und Dichtheitsprüfung,
- Aufheizen auf die vorgegebene Temperatur entsprechend der für die jeweilige eingesetzte Stärke bekannten (vorher experimentell ermittelten) oberen Geltemperatur, der Verkleisterungstemperatur,
- Dosierung der Monomeren (gegebenenfalls zusammen mit Natronlauge entsprechend des einzustellenden Neutralisationsgrades des Carboxylmonomers),
- Aufheizen auf die Polymerisations(end-)temperatur (maximal 90°C ± 5°C) und gegebenenfalls Initiator- (Nach-)Dosierung,
- Polymerisation entsprechend vorgegebener Temperatur und Zeit (unter Berücksichtigung der jeweiligen Pffropfrezeptur) und anschließende Neutralisation,
- Abschluß (Stickstoffspülung, Abkühlen), Ausbau und Entleerung (Gewinnung des Stärke-Pffropfproduktes).

Folgende Einsatzstoffe sind verwendet worden:

#### 1. Pffropfpolymerückgrat:

- Maisstärke I mit
  - Amylosegehalt: 23 Masse-%
  - Dichte: 1,51 g/cm<sup>3</sup>
  - Schüttgewicht (lose): 0,53 kg/l
  - Verkleisterungstemperatur: 73°C
- Maisstärke II mit
  - Amylosegehalt: 34 Masse-%
  - Dichte: 1,52 g/cm<sup>3</sup>
  - Schüttgewicht (lose) 0,35 kg/l
  - Verkleisterungstemperatur: 77°C

#### 2. Monomere:

- Carboxylmonomere
  - Acrylsäure (AS) (gegebenenfalls durch NaOH-Zusatz in situ-Reaktion zu Na-Acrylat)
  - Maleinsäureanhydrid (MSA)
- Zusatzcomonomere
  - Vinylacetat (VAC)
  - n-Butylacrylat (BA)
  - Methylmethacrylat (MMA)
  - Acrylamid (AA)
- Vernetzungsmittel
  - Divinylbenzol (DVB) (Zusatzcomonomere und DVB in Tabelle 1/Spalte 4, unter "Comonomer")

#### 3. Initiatoren:

- Dibenzoylperoxid (DBPO) und Dicetylperoxidcarbonat (DCPC) in erfindungsgemäßen Rezepturen
- Kaliumperoxidisulfat K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in Vergleichs-Rezepturen (Vgl.).

In Tabelle 1 sind unter Verwendung der genannten Einsatzstoffe verschiedene Pffropfpolymerisationsrezepturen mit den jeweils entsprechenden Umsatzgraden und den zur Charakterisierung der Pffropfprodukte dienenden Säurezahlen und Quellungsgraden angegeben.

Die erfindungsgemäßen Pffropfreaktionen sind bei einer durchschnittlichen Polymerisationstemperatur von 90°C und die mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> initiierten Vergleichspffropfungen bei 50–60°C durchgeführt worden.

Die Säurezahlen sind entsprechend DIN 53402 (Ausgabe: September 1990) durch Titration mit 0,1 mol/l NaOH und der Quellungsgrad (QG) als die pro Masseteil neutralisiertes Stärke-Pffropfprodukt aufgenommenen (sorbierten) Masseteile Wasser generell ohne Belastung sowie für einige ausgewählte Pffropfprodukte mit

Belastung (Tabelle 2) bestimmt worden.

Den angegebenen Säurezahlen liegt die tatsächlich titrierbare freie Säure (AS, MSA) zugrunde, die auch für die nachfolgende Neutralisation vor den entsprechenden QG-Bestimmungen als Ausgangswert gedient hat.

Durch Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Pflropfprodukte ist der gesamte aufgepfropfte Säure- bzw. Acrylatanion-Anteil ermittelt worden. Aus dem Vergleich zwischen beiden Säurebestimmungsmethoden geht hervor, daß durch die Säuretitration durchschnittlich nur etwa 30%, bei Verwendung von Zusatzcomonomeren etwa  $(50 \pm 10) \%$ , der aufgepfropften Säure, d. h., der sich durch Vernetzungs- und andere Sekundärreaktionen der Neutralisation nicht entziehende Säureanteil, erfaßt werden.

Aus den Ergebnissen ist erkennbar, daß die Pflropfreaktionen bei entsprechender Wahl der Polymerisationsbedingungen (Verwendung von DBPO oder DCPC als Initiator; Monomer-Nachdosierung für Carboxylmonomereanteile größer 50 Masseteile auf 100 Masseteile Stärke; geringe Zusatzcomonomer-Anteile) bis in Umsatzbereiche über 90% gesteuert werden können.

Die Pflropfausbeuten sind hoch. Die mittels Methanol-Extraktion der löslichen, im wesentlichen aus nicht gepflropften (Co-)Polymeranteilen sowie im geringen Maß aus löslichem Pflropfprodukt bestehenden und von den unlöslichen vernetzten Pflropfprodukten abgetrennten Anteile sind bei der erfindungsgemäßen Technologie deutlich niedriger (zwischen 2 und 12%) im Vergleich zur  $K_2S_2O_8$ -Initiierung ( $\geq 20\%$ ).

Die in den Beispielen bei Raumtemperatur bestimmten QG-Werte der erfindungsgemäßen Carboxylmonomer/(Zusatzcomonomer)/Stärke-Pflropfprodukte weisen aus, daß besonders durch Einsatz höherer (nachdosierter) Carboxylmonomer-Anteile sowie überraschenderweise mittels Verwendung schon kleiner Comonomerkonzentrationen der absorbierte Wasseranteil deutlich gesteigert werden kann. Demgegenüber werden mit  $K_2S_2O_8$  als Initiator (s. Vergleichsbeispiele 2, 12 und 13) sehr viel niedrigere Q-Werte erhalten, sowie für die reinen (ungepfropften) Stärken (Vgl. 1 und Vgl. 11) wird kaum eine Wasserabsorption festgestellt.

Die QG-Bestimmung erfolgt an getrockneten Proben der mittels NaOH vollständig neutralisierten Stärke-Pflropfprodukte, die in einem Polyamidsäckchen eingewogen und — ohne Belastung — nach Quellung in Wasser nach einer vorgegebenen Zeit ausgewogen werden (nach 3 h und 24 h; s. Angaben in Tabelle 1).

Die Ermittlung der absorbierten Wassermenge unter Belastung (AUL), ein für die praktische Verwendung wichtiger Kennwert, ist für einige ausgewählte Proben der in Tabelle 1 angeführten Beispiele nach zwei praxisrelevanten Methoden bestimmt worden (s. Angaben in Tabelle 2):

1. Belastung der ohne Belastung bis zur Sättigung ( $\geq 24$  h) gequollenen Probe mit einem 1 kg-Gewicht und Messung des Masseverlustes nach verschiedenen Belastungszeiten (3 und 24 h).
2. Quellung der Probe von vornherein unter Belastung (ca. 20 g-Probe in einem Polyamidsäckchen mit 700 g-Gewicht belastet) und Ermittlung von QG (AUL) nach verschiedenen Zeiten (3 und 24 h).

Tabelle 1: Ppropolymerisationsrezepturen (Angaben in Masseteile, bezogen auf 100 Masseteile vorgelegte Stärke) und Charakterisierung der erhaltenen Stärke-Ppropolprodukte

Lfd.Nr.	Mais-Stärke	Carb.-mon.	Masseteile Einsatzstoffe Comonomer	Initiator	Umsatz (%)	Säurezahl	nach 3 h	QG nach 24 h
Vgl. 1	I	-	-	-	-	-	1,3	1,5
Vgl. 2	I	100 AS	-	1 $K_2S_2O_8$	71 <sup>4)</sup>	24	3	3
3	I	50 AS	-	0,5 DCPC	93	65	16	19
4	I	75 AS (60 %) <sup>1)</sup>	-	0,75 DBPO	95	76	48	55
5	I	50 AS	1,5 VAC	0,5 DBPO	100	90	46	56
6	I	75 AS	1,5 VAC	0,75 DBPO	98	125	52	65
7	I	50 AS (55 %) <sup>1)</sup>	1,5 BA	0,5 DBPO	97	48	40	56
8	I	50 AS	1,5 MMA	0,5 DBPO	84	97	42	48
9	I	50 AS + 30 MSA	2,5 VAC	0,8 DBPO	81	107	40	44
10	I	50 AS	4 VAC	0,5 DBPO	100	97	51	57
Vgl. 11	II	-	-	-	-	-	4,7	4,2
Vgl. 12	II	50 AS	-	0,5 $K_2S_2O_8$	51	22	7	7
Vgl. 13	II	100 AS	3 VAC	1 $K_2S_2O_8$	78 <sup>4)</sup>	25	16	16
14	II	100 AS	-	1 DBPO	92	107	50	63
15	II	100 AS	1 DVB	1 DCPC	89	113	32	35
16	II	50 AS	0,5 VAC	0,5 DBPO	81	76	21	24
17	II	100 AS (63 %) <sup>1)</sup>	1 VAC	1 DBPO	98	92	38	44
18	II	100 AS	5 VAC	1 DBPO	95	136	60	67
19	II	125 AS	6,25 VAC	1 DBPO	92	143	71	81
20	II	100 AS	10 VAC	1 DBPO	97	140	68	82
21	II	100 AS	3 MMA	1 DBPO	81	129	44	51
22	II	100 AS	1 BA	1 DBPO	98	149	61	75
23	II	100 AS	8 BA	1 DBPO	100	98	57	66
24	II	50 AS	3 MMA	0,5 DBPO	88	72	28	32
25	II	50 AS (15 %) <sup>1)</sup>	-	0,5 DCPC	96	6	22	23

1) teilneutralisiert durch NaOH (%-Anteil an freier Acrylsäure

2) vollständiges klumpiges Ppropolprodukt

Tabelle 2: Unter Belastung bestimmte Quellungsgrade QG (AUL) für ausgewählte Stärke-Pfropfprodukte der Tabelle 1

Lfd. Nr. (aus Tab. 1)	1. Methode				2. Methode		
	QG-Endwert (> 24 h) ohne Belastung	QG (1 kg) Belastungszeit 3 h	24 h	Masseverlust Wasser (%) nach 3 h	24 h	QG (0,7 kg) nach 3 h	24 h
Vgl. 2	3	1,5	1	50	67	2	2
4	55	28	22	49	60		
6	66	35	30	47	55	31	33
7	57	25	20	56	65	25	25
9	45	24	18	47	60	22	27
Vgl. 13	16	10	7	38	56	7	8
14	65	37	28	43	57	32	34
17	45	28	20	38	56		
19	83	51	35	39	58	45	49
20	85	55	36	35	58	36	39
22	77	44	29	43	62	33	38
24	33	21	18	36	45		

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65



## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis, dadurch gekennzeichnet, daß native Stärke mit einem Amylopektidgehalt von 15 bis 100 Masse-% in pulveriger und/oder körniger bis granularer oder auch anderer teilchenflächiger Form als Pfropfpolymerückgrat vorgelegt und im Verlaufe der unter Rühren erfolgenden Aufheizphase bis auf eine Polymerisationsendtemperatur zwischen 65 und 100°C nach Überschreiten des für die jeweilige Stärke charakteristischen Quelltemperaturbereiches zwischen 50 und 80°C das Funktionsmonomer oder Funktionsmonomergemisch mit einem auf 100 Masseteile Stärke bezogenen Anteil zwischen 30 und 300 Masseteilen in einer Zusammensetzung aus 50 bis 100 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenhaltigen Monomers mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 100% (Carboxylmonomer) und 0 bis 50 Masse-% mindestens eines carboxylgruppen- und/oder säureanhydridgruppenfreien Monomers hinzugefügt und in Gegenwart einer organophilen radikalbildenden peroxidischen und/oder Diazoverbindung unter Aufrechterhaltung einer trocken-fließfähigen Konsistenz der Polymerisationsmischung gepfropft und anschließend vollständig neutralisiert wird.

2. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfpolymerückgrat unter den Maisstärken mit einem Amylopektidgehalt zwischen 50 und 100% und einem Quelltemperaturbereich zwischen 60 und 80°C ausgewählt wird.

3. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärkebasis nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Carboxylmonomer Acrylsäure mit einem Neutralisationsgrad von 0 bis 100% entsprechend einem Anteil von 40 bis 250 Masseteilen auf 100 Masseteile vorgelegte Stärke polymerisiert wird.

4. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzcomonomer mindestens eine unter den C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl(meth-)acrylaten sowie Vinylestern der C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren und Acrylamid ausgewählte Verbindung verwendet wird.

5. Verfahren zur Herstellung von superabsorbierenden Polymeren auf Stärke-Basis nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Zusatzcomonomer Vinylacetat mit einem auf die Gesamtmonomermasse bezogenen Anteil zwischen 0,5 und 30% eingesetzt wird.